

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 3月 3日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-059522

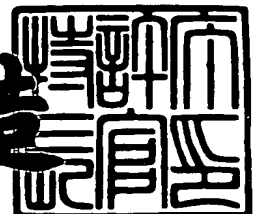
出 願 人
Applicant(s):

ティーディーケイ株式会社

2001年 3月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3014868

【書類名】 特許願

【整理番号】 2000P060

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G09G 3/12

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー株式会社内

【氏名】 武石 卓

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー株式会社内

【氏名】 長野 克人

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー株式会社内

【氏名】 高山 勝

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケー株式会社

【代表者】 澤部 肇

【代理人】

【識別番号】 100082865

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井陽一

【電話番号】 3839-0367

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007146

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合基板の製造方法、複合基板およびこれを用いた薄膜発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電気絶縁性を有する基板上に、
電極ペーストと絶縁体ペーストとを順次厚膜形成して電極グリーンおよび絶縁体グリーンが積層形成された複合基板前駆体を得、
これを金型プレスまたはロールを用いて加圧処理して表面を平滑にし、
その後焼成して複合基板を得る複合基板の製造方法。

【請求項 2】 前記加圧処理の際に、加圧に用いる金型またはロールの温度を 5 0 ～ 2 0 0 ℃ に保持する請求項 1 の複合基板の製造方法。

【請求項 3】 前記電極ペースト、および／または絶縁体ペーストのバインダーに熱可塑性樹脂を用いる請求項 1 または 2 の複合基板の製造方法。

【請求項 4】 前記加圧時に、金型またはロールと誘電体グリーンとの間に剥離材を有する樹脂フィルムを介して加圧する請求項 1 ～ 3 のいずれかの複合基板の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 のいずれかの方法により製造され、得られた厚膜誘電体層の上に機能性薄膜が形成される複合基板。

【請求項 6】 請求項 5 の複合基板上に、少なくとも発光層と透明電極とを有する E L 素子。

【請求項 7】 前記発光層と透明電極との間に薄膜絶縁層を有する請求項 6 の E L 素子。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、誘電体と電極を有する複合基板、およびその複合基板を用いたエレクトロルミネセンス素子（E L 素子）、およびその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

電界の印加によって物質が発光する現象をエレクトロルミネセンス（E L）といい、この現象を用いた素子は液晶ディスプレイ（L C D）や時計のバックライトとして実用化されている。

【 0 0 0 3 】

E L 素子には粉末蛍光体を有機物やホウロウに分散させ、上下に電極を設けた構造をもつ分散型素子と、電気絶縁性の基板上に2つの電極と2つの薄膜絶縁体の間に挟む形で形成した薄膜蛍光体を用いた薄膜型の素子がある。また、それぞれについて、駆動方式により直流電圧駆動型、交流電圧駆動型がある。分散型 E L 素子は古くから知られており、製造が容易であるという利点があるが、輝度が低く寿命も短いのでその利用は限られていた。一方、薄膜型 E L 素子は高輝度、長寿命という特性をもち、E L 素子の実用範囲を大きく広げた。

【 0 0 0 4 】

従来、薄膜型 E L 素子においては基板として液晶ディスプレイや P D P などを用いられている青板ガラスを用い、かつ基板に接する電極を I T O などの透明電極とし、蛍光体で生じた発光を基板側から取り出す方式が主流であった。また蛍光体材料としては黄橙色発光を示す M n を添加した Z n S が、成膜のしやすさ、発光特性の観点から主に用いられてきた。カラーディスプレイを作製するには、赤色、緑色、青色の3原色に発光する蛍光体材料の採用が不可欠である。これらの材料としては青色発光の C e を添加した S r S や T m を添加した Z n S、赤色発光の S m を添加した Z n S や E u を添加した C a S、緑色発光の T b を添加した Z n S や C e を添加した C a S などが候補に上げられており、研究が続けられている。しかし現在までのところ、発光輝度、発光効率、色純度の点に問題があり、実用化にはいたっていない。

【 0 0 0 5 】

これらの問題を解決する手段として、高温で成膜する方法や成膜後に高温で熱処理を行うことが有望であることが知られている。このような方法を用いた場合、基板として青板ガラスを用いることは耐熱性の観点から不可能である。耐熱性のある石英基板を用いることも検討されているが、石英基板は非常に高価であり、ディスプレイなどの大面積を必要とする用途には適さない。

【 0 0 0 6 】

近年、特開平 7 - 5 0 1 9 7 号公報や、特公平 7 - 4 4 0 7 2 号公報に記載されているように、基板として電気絶縁性のセラミック基板を用い、蛍光体下部の薄膜絶縁体のかわりに厚膜誘電体を用いた素子の開発が報告された。

【 0 0 0 7 】

この素子の基本的な構造を図 2 に示す。図 2 に示される E L 素子は、セラミックなどの基板 1 1 上に、下部電極 1 2、厚膜誘電体層 1 3、発光層 1 4、薄膜絶縁体層 1 5、上部電極 1 6 が順次形成された構造となっている。このように、従来の構造とは異なり、蛍光体の発光を基板とは反対側の上部から取り出すため、透明電極は上部に設けられている。

【 0 0 0 8 】

この素子では厚膜誘電体は数 $10\ \mu\text{m}$ と薄膜絶縁体の数 $100\sim$ 数 1000 倍の厚さをもっている。そのためピンホールなどに起因する絶縁破壊が少なく、高い信頼性と高い製造時の歩留まりを得ることができるという利点を有している。

【 0 0 0 9 】

厚い誘電体を用いることによる蛍光体層への電圧降下は高誘電率材料を誘電体層として用いることにより克服している。またセラミック基板と厚膜誘電体を用いることにより、熱処理温度を高めることができる。その結果、従来は結晶欠陥の存在により不可能であった高い発光特性を示す発光材料の成膜が可能となった。

【 0 0 1 0 】

しかしながら、厚膜誘電体上に形成される発光層は、その膜厚が数 100nm 程度であり、厚膜誘電体層の $1/100$ 程度の膜厚しか有していない。このため、厚膜誘電体層は、発光層の膜厚以下のレベルでその表面が平滑でなければならないが、通常の厚膜工程で製造された誘電体層の表面を十分に平滑にすることは困難であった。

【 0 0 1 1 】

誘電体層の表面が平滑でないと、その上に形成される発光層を均一に形成できなかったり、この発光層との間で剥離現象を生じたりして表示品質を著しく損な

ってしまう恐れがあった。このため、従来のプロセスでは大きな凹凸を研磨加工などにより取り除き、さらに微細な凹凸をゾルゲル工程により取り除くといった作業を必要としていた。

【 0 0 1 2 】

しかし、ディスプレイ用等の大面積の複合基板を研磨するのは技術的に困難であり、ゾルゲル工程を用いる場合、単独では大きな凹凸には対処できず、しかも原料コストが高くなったり、工程数が多くなるといった問題を有していた。

【 0 0 1 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、電極層の影響により絶縁層表面に凹凸を生じることなく、研磨工程等が不要で、簡単に製造でき、薄膜発光素子に応用した場合に高い表示品質が得られる複合基板の製造方法、複合基板、およびこれを用いた薄膜EL素子を提供することである。

【 0 0 1 4 】

【課題を解決するための手段】

すなわち、上記目的は以下の構成により達成される。

(1) 電気絶縁性を有する基板上に、

電極ペーストと絶縁体ペーストとを順次厚膜形成して電極グリーンおよび絶縁体グリーンが積層形成された複合基板前駆体を得、

これを金型プレスまたはロールを用いて加圧処理して表面を平滑にし、

その後焼成して複合基板を得る複合基板の製造方法。

(2) 前記加圧処理の際に、加圧に用いる金型またはロールの温度を50～200℃に保持する上記(1)の複合基板の製造方法。

(3) 前記電極ペースト、および／または絶縁体ペーストのバインダーに熱可塑性樹脂を用いる上記(1)または(2)の複合基板の製造方法。

(4) 前記加圧時に、金型またはロールと誘電体グリーンとの間に剥離材を有する樹脂フィルムを介して加圧する上記(1)～(3)のいずれかの複合基板の製造方法。

(5) 上記(1)～(4)のいずれかの方法により製造され、得られた厚膜

誘電体層の上に機能性薄膜が形成される複合基板。

(6) 上記(5)の複合基板上に、少なくとも発光層と透明電極とを有するE L素子。

(7) 前記発光層と透明電極との間に薄膜絶縁層を有する上記(6)のE L素子。

【0015】

【作用】

本発明では、焼成前の誘電体層に加圧を行うといった簡単な工程で、表面が平滑な厚膜絶縁体層を有する基板／電極／絶縁体層からなる複合基板を製造することができる。

【0016】

このような、表面が平滑な絶縁体層を有する複合基板を用いてE L素子を作製すると、その上に発光層を剥離現象などを生じることなく均一に形成することができる。その結果、発光特性、信頼性に優れたE L素子を得ることができる。また、加圧することにより、従来必要であった研磨工程が不要となり、大面積のディスプレイにも対応できるとともに、工程数が削減できるため製造コストも低減することができる。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明の複合基板の製造方法は、電気絶縁性を有する基板上に、電極ペーストと絶縁体ペーストとを順次厚膜形成して電極グリーンおよび絶縁体グリーンが積層形成された複合基板前駆体を得、これを加圧処理して表面を平滑にし、その後焼成して複合基板を得るものである。

【0018】

図1に本発明の方法により製造される複合基板、これを用いたE L素子の基本構成を示す。本発明の方法により製造される複合基板は、基板1上に、所定のパターンで形成された電極2と、その上に厚膜法で形成された絶縁体層3とを有する。また、このような複合基板を有するE L素子は、前記絶縁体層3上に発光層4と、好ましくは薄膜絶縁層5とを有し、さらにその上に透明電極6を有してい

る。

【0019】

上記の複合基板前駆体は、通常の厚膜法により製造することができる。すなわち、例えば Al_2O_3 や結晶化ガラスなどの電気絶縁性を有するセラミック基板上に、PdやAg/Pdのような導体粉末にバインダーや溶媒を混合して作製された電極ペーストを、スクリーン印刷法等により所定のパターンに印刷する。次いで、その上に粉末状の絶縁体材料に、バインダーと溶媒を混合して作製された絶縁体ペーストを上記同様に印刷する。あるいは、絶縁体ペーストをキャスト・イング成膜することによりグリーンシートを形成し、これを電極上に積層してもよい。さらには、絶縁体のグリーンシート上に電極を印刷し、これを基板上に積層してもよい。

【0020】

以上のようにして形成された複合基板前駆体に加圧処理を施し、表面を平滑化する。加圧の方法として、大面積の金型を用いて複合基板をプレスする方法や、複合基板上の厚膜絶縁体層にロールを強く押しつけ、ロールの回転とともに複合基板を移動させる方法などが考えられる。加圧圧力としては、 $10 \sim 5000 \text{ トン/m}^2$ 程度が好ましい。

【0021】

電極や絶縁体ペーストを作製するとき、好ましくはバインダーに熱可塑性樹脂を用い、加圧時に加圧用の金型やロールを加熱すると効果的である。

【0022】

この場合、金型やロールに絶縁体グリーンが付着・癒着するのを防止するため、金型やロールと絶縁体グリーンとの間に剥離材を有する樹脂フィルムを介して加圧するとよい。

【0023】

このような樹脂フィルムとして、テトラアセチルセルロース (TAC)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、シンジオクタチックポリステレン (SPS)、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリカーボネート (PC)、ポリアリレート (PAr)、ポリスルホン (

P S F)、ポリエステルスルフォン (P E S)、ポリエーテルイミド (P E I)、環状ポリオレフィン、ブロム化フェノキシ等が挙げ得られ、特に P E T フィルムが好ましい。

【 0 0 2 4 】

剥離材としては、例えば、ジメチルシリコーンを主体とするもののよう、シリコーン系材料を用いることができる。剥離材は、通常、上記樹脂フィルム上に塗布されている。

【 0 0 2 5 】

金型やロールを加熱する場合、金型やロールの温度は用いるバインダーの種類、特に融点、ガラス転移点、熱可塑性樹脂の種類等により異なるが、通常、50～200℃程度である。加熱温度が低すぎると、十分な平滑化効果が得られず、高すぎるとバインダーが一部分解したり、絶縁体グリーンと金型やロール、または樹脂フィルムと癒着する恐れが生じてくる。

【 0 0 2 6 】

得られた、複合基板グリーンの絶縁体層の表面粗さ R a は、好ましくは 0.1 μ m 以下である。このような表面粗さは、金型の表面粗さを調整することで達成できる。また、表面が平坦な樹脂フィルムを介して加圧することにより、容易に達成できる。

【 0 0 2 7 】

焼成前に行なう脱バインダ処理の条件は、通常のものであってよいが、還元性雰囲気雰囲気で行う場合、特に下記の条件で行うことが好ましい。

【 0 0 2 8 】

昇温速度：5～500℃／時間、特に10～400℃／時間

保持温度：200～400℃、特に250～300℃

温度保持時間：0.5～24時間、特に5～20時間

雰囲気：空気中

【 0 0 2 9 】

焼成時の雰囲気は、電極層用ペースト中の導電材の種類に応じて適宜決定すればよいが、還元性雰囲気で行う場合、焼成雰囲気は N₂ を主成分とし、H

2 1～10%、および10～35℃における水蒸気圧によって得られるH₂Oガスを混合したものが好ましい。そして、酸素分圧は、 10^{-8} ～ 10^{-12} 気圧とすることが好ましい。酸素分圧が前記範囲未満であると、電極層の導電材が異常焼結を起こし、途切れてしまうことがある。また、酸素分圧が前記範囲を超えると、電極層が酸化する傾向にある。酸化性雰囲気中で焼成を行う場合、通常の大気中焼成を行えばよい。

【0030】

焼成時の保持温度は、絶縁体層の種類に応じて適宜決定すればよいが、通常、800～1400℃程度である。保持温度が前記範囲未満であると緻密化が不十分であり、前記範囲を超えると、電極層が途切れやすくなる。また、焼成時の温度保持時間は、0.05～8時間、特に0.1～3時間が好ましい。

【0031】

還元性雰囲気中で焼成した場合、必要に応じて複合基板にはアニールを施すことが好ましい。アニールは、絶縁体層を再酸化するための処理であり、これによりIR加速寿命を著しく長くすることができる。

【0032】

アニール雰囲気中の酸素分圧は、 10^{-6} 気圧以上、特に 10^{-6} ～ 10^{-8} 気圧とすることが好ましい。酸素分圧が前記範囲未満であると絶縁体層または誘電体層の再酸化が困難であり、前記範囲を超えると内部導体が酸化する傾向にある。

【0033】

アニールの際の保持温度は、1100℃以下、特に1000～1100℃とすることが好ましい。保持温度が前記範囲未満であると絶縁体層または誘電体層の酸化が不十分となって寿命が短くなる傾向にあり、前記範囲を超えると電極層が酸化し、電流容量が低下するだけでなく、絶縁体素地、誘電体素地と反応してしまい、寿命も短くなる傾向にある。

【0034】

なお、アニール工程は昇温および降温だけから構成してもよい。この場合、温度保持時間は零であり、保持温度は最高温度と同義である。また、温度保持時間は、0～20時間、特に2～10時間が好ましい。雰囲気用ガスには、加湿した

H₂ ガス等を用いることが好ましい。

【0035】

なお、上記した脱バインダ処理、焼成およびアニールの各工程において、N₂、H₂ や混合ガス等を加湿するには、例えばウェッター等を使用すればよい。この場合、水温は5～75℃程度が好ましい。

【0036】

脱バインダ処理工程、焼成工程およびアニール工程は、連続して行なっても、独立に行なってもよい。

【0037】

これらを連続して行なう場合、脱バインダ処理後、冷却せずに雰囲気を変更し、続いて焼成の保持温度まで昇温して焼成を行ない、次いで冷却し、アニール工程での保持温度に達したときに雰囲気を変更してアニールを行なうことが好ましい。

【0038】

また、これらを独立して行なう場合は、脱バインダ処理工程は、所定の保持温度まで昇温し、所定時間保持した後、室温にまで降温する。その際の脱バインダ雰囲気は、連続して行う場合と同様なものとする。さらにアニール工程は、所定の保持温度にまで昇温し、所定時間保持した後、室温にまで降温する。その際のアニール雰囲気は、連続して行う場合と同様なものとする。また、脱バインダ工程と、焼成工程とを連続して行い、アニール工程だけを独立して行うようにしてもよく、脱バインダ工程だけを独立して行い、焼成工程とアニール工程を連続して行うようにしてもよい。

【0039】

焼成後、さらにゾルーゲル法により表面を平滑化させるとさらに効果的である。この場合、通常のゾルーゲル法により平滑化してもよいが、プロパンジオールなどのジオール類 (OH (CH₂)_n OH) の溶媒中に金属化合物を溶解させることにより作製されるものが好ましい。金属化合物原料として、金属アルコキシドがゾルーゲル溶液作製にはよく用いられるが、金属アルコキシドは加水分解しやすいので、高濃度溶液を作製する場合、原料の析出沈殿や溶液の固化を防ぐため

にアセチルアセトネート化合物およびその誘導体を用いるのが好ましい。また、非鉛系のチタン酸バリウム (BaTiO_3) を主成分とすることが好ましい。

【 0 0 4 0 】

本発明に用いる基板は、絶縁性を有し、その上に形成される絶縁層（誘電体層）、電極層を汚染することなく、所定の強度を維持できるものであれば特に限定されるものではない。具体的な材料としては、アルミナ (Al_2O_3)、石英ガラス (SiO_2)、マグネシア (MgO)、フォーステライト ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、ステアタイト ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、ベリリア (BeO)、ジルコニア (ZrO_2)、窒化アルミニウム (AlN)、窒化シリコン (SiN)、炭化シリコン ($\text{SiC} + \text{BeO}$) 等のセラミック基板を挙げることができる。その他、Ba系、Sr系、およびPb系ペロブスカイトを用いることができ、この場合、絶縁層と同じ組成物を用いることができる。これらのなかでも特にアルミナ基板が好ましく、熱伝導性が必要な場合にはベリリア、窒化アルミニウム、炭化シリコン等が好ましい。基板材料として厚膜誘電体層（絶縁層）と同じ組成物を用いた場合、熱膨張の違いによるそり、はがれ現象等を生じないので好ましい。

【 0 0 4 1 】

これらの基板を形成する際の焼結温度は 800°C 以上、特に $800^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ 、さらには $1200^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ 程度である。

【 0 0 4 2 】

基板には、焼成温度を低下させるなどの目的から、ガラス材を含有していてもよい。具体的には、 PbO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 、 ZrO_2 の1種または2種以上である。基板材に対するガラスの含有量としては、 $20 \sim 30\text{wt}\%$ 程度である。

【 0 0 4 3 】

基板用のペーストを調整する場合、有機バインダーを有していてもよい。有機バインダーとしては、特に限定されるものではなく、セラミックス材のバインダーとして一般的に使用されているものの中から、適宜選択して使用すればよい。このような有機バインダーとしては、エチルセルロース、アクリル樹脂、ブチラ

ール樹脂等が挙げられ、溶剤としては α -ターピネオール、ブチルカルピトール、ケロシン等が挙げられる。ペースト中の有機バインダーおよび溶剤の含有量は、特に制限されるものではなく、通常使用されている量、例えば有機バインダー 1～5 wt%、溶剤 10～50 wt%程度とすればよい。

【 0 0 4 4 】

さらに、基板用ペースト中には、必要に応じて各種分散剤、可塑剤、絶縁体等の添加物が含有されていてもよい。これらの総含有量は、1 wt%以下であることが好ましい。

【 0 0 4 5 】

基板の厚みとしては、通常、1～5 mm、好ましくは1～3 mm程度である。

【 0 0 4 6 】

電極材料としては、還元性雰囲気中で焼成を行う場合、卑金属を用いることができる。好ましくは、Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Si, W, Mo等の1種または2種以上を用いたものやNi-Cu, Ni-Mn, Ni-Cr, Ni-Co、Ni-Al合金のいずれか、より好ましくはNi, CuおよびNi-Cu合金等である。

【 0 0 4 7 】

また、酸化性雰囲気中で焼成する場合には、酸化性雰囲気中で酸化物とならない金属が好ましく、具体的にはAg, Au, Pt, Rh, Ru, Ir, PbおよびPdの1種または2種以上であり、特にAg, PdおよびAg-Pd合金が好ましい。

【 0 0 4 8 】

電極層には、ガラスフリットを含有していてもよい。下地となる基板との接着性を高めることができる。ガラスフリットは、中性ないし還元性雰囲気中で焼成される場合、このような雰囲気中でもガラスとしての特性を失わないものが好ましい。

【 0 0 4 9 】

このような条件を満たすものであれば、その組成は特に限定されるものではないが、例えば、ケイ酸ガラス (SiO_2 : 20～80 wt%、 Na_2O : 80～2

0wt%)、ホウケイ酸ガラス (B_2O_3 : 5~50wt%、 SiO_2 : 5~70wt%、 PbO : 1~10wt%、 K_2O : 1~15wt%)、アルミナケイ酸ガラス (Al_2O_3 : 1~30wt%、 SiO_2 : 10~60wt%、 Na_2O : 5~15wt%、 CaO : 1~20wt%、 B_2O_3 : 5~30wt%) から選択されるガラスフリットの、1種または2種以上を用いればよい。これに必要なに応じて、 CaO : 0.01~50wt%、 SrO : 0.01~70wt%、 BaO : 0.01~50wt%、 MgO : 0.01~5wt%、 ZnO : 0.01~70wt%、 PbO : 0.01~5wt%、 Na_2O : 0.01~10wt%、 K_2O : 0.01~10wt%、 MnO_2 : 0.01~20wt%等の添加物の一種以上を所定の組成比となるように混合して用いればよい。金属成分に対するガラスの含有量は特に限定されるものではないが、通常、0.5~20wt%、好ましくは1~10wt%程度である。なお、ガラス中における上記添加物の総含有量は、ガラス成分を100としたとき50wt%以下であることが好ましい。

【0050】

電極層用のペーストを調整する場合、有機バインダーを有していてもよい。有機バインダーとしては、上記基板と同様であり、これらのなかでも熱可塑性樹脂が好ましく、特にアクリル系、ブチラール系が好ましい。さらに、電極層用ペースト中には、必要に応じて各種分散剤、可塑剤、絶縁体等の添加物が含有されていてもよい。これらの総含有量は、1wt%以下であることが好ましい。

【0051】

電極層の膜厚としては、通常、0.5~5 μm 、好ましくは1~3 μm 程度である。

【0052】

絶縁層を構成する絶縁体材料としては、特に限定されるものではなく、種々の絶縁体材料を用いてよいが、例えば、酸化チタン系、チタン酸系複合酸化物、あるいはこれらの混合物などが好ましい。

【0053】

酸化チタン系としては、必要に応じ酸化ニッケル (NiO)、酸化銅 (CuO)、酸化マンガン (Mn_3O_4)、アルミナ (Al_2O_3)、酸化マグネシウム (MgO)

MgO)、酸化ケイ素(SiO_2)等を総計0.001~30質量%程度含む酸化チタン(TiO_2)等が、チタン酸系複合酸化物としては、チタン酸バリウム(BaTiO_3)等が挙げられる。チタン酸バリウムのBa/Tiの原子比は、0.95~1.20程度がよい。

【0054】

チタン酸系複合酸化物(BaTiO_3)には、酸化マグネシウム(MgO)、酸化マンガン(Mn_3O_4)、酸化タングステン(WO_3)、酸化カルシウム(CaO)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化ニオブ(Nb_2O_5)、酸化コバルト(Co_3O_4)、酸化イットリウム(Y_2O_3)、および酸化バリウム(BaO)から選択される1種または2種以上を総計0.001~30wt%程度含有されていてもよい。また、焼成温度、線膨張率の調整等のため、副成分として SiO_2 、MO(ただしMはMg, Ca, SrおよびBaから選択される1種または2種以上の元素)、 Li_2O 、 B_2O_3 から選択される少なくとも1種を含有していてもよい。絶縁体層の厚さは特に限定されないが、通常5~1000 μm 、特に5~50 μm 、さらには10~50 μm 程度である。

【0055】

絶縁体層は誘電体材料で形成されていてもよい。特に複合基板を薄膜EL素子に应用する場合には誘電体材料が好ましい。誘電体材料としては、特に限定されるものではなく、種々の誘電体材料を用いてよいが、例えば、上記酸化チタン系、チタン酸系複合酸化物、あるいはこれらの混合物などが好ましい。

【0056】

酸化チタン系としては、上記と同様である。また、焼成温度、線膨張率の調整等のため、副成分として SiO_2 、MO(ただしMはMg, Ca, SrおよびBaから選択される1種または2種以上の元素)、 Li_2O 、 B_2O_3 から選択される少なくとも1種を含有していてもよい。

【0057】

特に好ましい誘電体材料として次に示すものが挙げられる。誘電体層(絶縁層)の主成分としてチタン酸バリウム、副成分として酸化マグネシウムと、酸化マンガンと、酸化バリウムおよび酸化カルシウムから選択される少なくとも1種と

、酸化ケイ素とを含有する。チタン酸バリウムを BaTiO_3 に、酸化マグネシウムを MgO に、酸化マンガンを MnO に、酸化バリウムを BaO に、酸化カルシウムを CaO に、酸化ケイ素を SiO_2 にそれぞれ換算したとき、誘電体層中における各化合物の比率は、 BaTiO_3 100モルに対し MgO : 0.1~3モル、好ましくは0.5~1.5モル、 MnO : 0.05~1.0モル、好ましくは0.2~0.4モル、 $\text{BaO} + \text{CaO}$: 2~12モル、 SiO_2 : 2~12モルである。

【0058】

$(\text{BaO} + \text{CaO}) / \text{SiO}_2$ は特に限定されないが、通常、0.9~1.1とすることが好ましい。 BaO 、 CaO および SiO_2 は、 $(\text{Ba}_x \text{Ca}_{1-x} \text{O})_y \cdot \text{SiO}_2$ として含まれていてもよい。この場合、緻密な焼結体を得るためには $0.3 \leq x \leq 0.7$ 、 $0.95 \leq y \leq 1.05$ とすることが好ましい。 $(\text{Ba}_x \text{Ca}_{1-x} \text{O})_y \cdot \text{SiO}_2$ の含有量は、 BaTiO_3 、 MgO および MnO の合計に対し、好ましくは1~10重量%、より好ましくは4~6重量%である。なお、各酸化物の酸化状態は特に限定されず、各酸化物を構成する金属元素の含有量が上記範囲であればよい。

【0059】

絶縁体層には、 BaTiO_3 に換算したチタン酸バリウム100モルに対し、 Y_2O_3 に換算して1モル以下の酸化イットリウムが副成分として含まれることが好ましい。 Y_2O_3 含有量の下限は特にないが、十分な効果を実現するためには0.1モル以上含まれることが好ましい。酸化イットリウムを含む場合、 $(\text{Ba}_x \text{Ca}_{1-x} \text{O})_y \cdot \text{SiO}_2$ の含有量は、 BaTiO_3 、 MgO 、 MnO および Y_2O_3 の合計に対し好ましくは1~10重量%、より好ましくは4~6重量%である。

【0060】

上記各副成分の含有量の限定理由は下記のとおりである。

【0061】

酸化マグネシウムの含有量が前記範囲未満であると、容量の温度特性を所望の範囲とすることができない。酸化マグネシウムの含有量が前記範囲を超えると、

焼結性が急激に悪化し、緻密化が不十分となって I R 加速寿命が低下し、また、高い比誘電率が得られない。

【0062】

酸化マンガンの含有量が前記範囲未満であると、良好な耐還元性が得られず I R 加速寿命が不十分となり、また、損失 $\tan \delta$ を低くすることが困難となる。酸化マンガンの含有量が前記範囲を超えている場合、直流電界印加時の容量の経時変化を小さくすることが困難となる。

【0063】

$BaO + CaO$ や、 SiO_2 、 $(Ba_x Ca_{1-x} O)_y \cdot SiO_2$ の含有量が少なすぎると直流電界印加時の容量の経時変化が大きくなり、また、I R 加速寿命が不十分となる。含有量が多すぎると比誘電率の急激な低下が起こる。

【0064】

酸化イットリウムは I R 加速寿命を向上させる効果を有する。酸化イットリウムの含有量が前記範囲を超えると、静電容量が減少し、また、焼結性が低下して緻密化が不十分となることがある。

【0065】

また、絶縁体層中には、酸化アルミニウムが含有されていてもよい。酸化アルミニウムは比較的低温での焼結を可能にする作用をもつ。 Al_2O_3 に換算したときの酸化アルミニウムの含有量は、誘電体材料全体の 1 重量%以下とすることが好ましい。酸化アルミニウムの含有量が多すぎると、逆に焼結を阻害するという問題を生じる。

【0066】

好ましい絶縁体層の一層あたりの厚さは、 $100 \mu m$ 以下、特に $50 \mu m$ 以下、さらには $2 \sim 20 \mu m$ 程度とする。絶縁体層が厚すぎると容量が減少し発光層への印可電圧が減少するのみならず、内部電界の拡がりにより表示素子とした場合に像がにじんだり、クロストークが発生する可能性があるので $300 \mu m$ 以下が好ましい。

【0067】

絶縁体層用のペーストを調整する場合、有機バインダーを有していてもよい。

有機バインダーとしては、上記基板と同様であり、これらのなかでも熱可塑性樹脂が好ましく、特にアクリル系、ブチラール系が好ましい。さらに、絶縁層用ペースト中には、必要に応じて各種分散剤、可塑剤、絶縁体等の添加物が含有されていてもよい。これらの総含有量は、1 wt%以下であることが好ましい。

以上のようにして、複合基板を得ることができる。

【0068】

本発明の複合基板は、その上に発光層、他の絶縁層、他の電極層等の機能性膜を形成することにより、薄膜EL素子とすることができる。特に、本発明の複合基板の絶縁層に誘電体材料を用いることで良好な特性の薄膜EL素子を得ることができる。本発明の複合基板は焼結材料であるため、機能性膜である発光層を形成した後に加熱処理を行うような薄膜EL素子にも適している。

【0069】

本発明の複合基板を用いて薄膜EL素子を得るには、絶縁層（誘電体層）上に発光層／他の絶縁層（誘電体層）／他の電極層の順で形成すればよい。

【0070】

発光層の材料としては、例えば、月刊ディスプレイ '98 4月号 最近のディスプレイの技術動向 田中省作 p1~10に記載されているような材料を挙げることができる。具体的には、赤色発光を得る材料として、 ZnS 、 Mn/CdS 、 Se 等、緑色発光を得る材料として、 $ZnS:TbOF$ 、 $ZnS:Tb$ 等、青色発光を得るための材料として、 $SrS:Ce$ 、 $(SrS:Ce/ZnS)_n$ 、 $Ca_2Ga_2S_4:Ce$ 、 $Sr_2Ga_2S_4:Ce$ 等を挙げることができる。

【0071】

また、白色発光を得るものとして、 $SrS:Ce/ZnS:Mn$ 等が知られている。

【0072】

これらのなかでも、上記IDW(International Display Workshop)'97 X.Wu "Multicolor Thin-Film Ceramic Hybrid EL Displays" p593 to 596 で検討されている、 $SrS:Ce$ の青色発光層を有するELに本発明を適用することにより特に好ましい結果を得ることができる。

【 0 0 7 3 】

発光層の膜厚としては、特に制限されるものではないが、厚すぎると駆動電圧が上昇し、薄すぎると発光効率が低下する。具体的には、蛍光材料にもよるが、好ましくは100～1000nm、特に150～500nm程度である。

【 0 0 7 4 】

発光層の形成方法は、気相堆積法を用いることができる。気相堆積法としては、スパッタ法や蒸着法等の物理的気相堆積法や、CVD法等の化学的気相堆積法を挙げることができる。これらのなかでもCVD法等の化学的気相堆積法が好ましい。

【 0 0 7 5 】

また、特に上記IDWに記載されているように、SrS：Ceの発光層を形成する場合には、H₂S雰囲気下、エレクトロンビーム蒸着法により形成すると、高純度の発光層を得ることができる。

【 0 0 7 6 】

発光層の形成後、好ましくは加熱処理を行う。加熱処理は、基板側から電極層、絶縁層、発光層と積層した後に行ってもよいし、基板側から電極層、絶縁層、発光層、絶縁層、あるいはこれに電極層を形成した後にキャップアニールしてもよい。通常、キャップアニール法を用いることが好ましい。熱処理の温度は、好ましくは600～基板の焼結温度、より好ましくは600～1300℃、特に800～1200℃程度、処理時間は10～600分、特に30～180分程度である。アニール処理時の雰囲気としては、N₂、Ar、HeまたはN₂中にO₂が0.1%以下の雰囲気が好ましい。

【 0 0 7 7 】

発光層上に形成される絶縁層は、その抵抗率として、10⁸Ω・cm以上、特に10¹⁰～10¹⁸Ω・cm程度が好ましい。また、比較的高い誘電率を有する物質であることが好ましく、その誘電率εとしては、好ましくはε=3～1000程度である。

【 0 0 7 8 】

この絶縁層の構成材料としては、例えば酸化シリコン(SiO₂)、窒化シリ

コン (SiN)、酸化タンタル (Ta_2O_5)、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3)、酸化イットリウム (Y_2O_3)、チタン酸バリウム (BaTiO_3)、チタン酸鉛 (PbTiO_3)、ジルコニア (ZrO_2)、シリコンオキシナイトライド (SiON)、アルミナ (Al_2O_3)、ニオブ酸鉛 (PbNb_2O_6) 等を挙げることができる。

【0079】

これらの材料で絶縁層を形成する方法としては、上記発光層と同様である。この場合の絶縁層の膜厚としては、好ましくは $50 \sim 1000 \text{ nm}$ 、特に $100 \sim 500 \text{ nm}$ 程度である。

【0080】

なお、上記例では、単一発光層のみの場合を例示して説明したが、本発明の薄膜EL素子はこのような構成に限定されるものではなく、膜厚方向に発光層を複数積層してもよいし、マトリクス状にそれぞれ種類の異なる発光層（画素）を組み合わせて平面的に配置するような構成としてもよい。

【0081】

本発明の薄膜EL素子は、焼成により得られる基板材料を用いることにより、高輝度の青色発光が可能な発光層も容易に得られ、しかも、発光層が積層される絶縁層の表面が平滑であるため、高性能、高精細のカラーディスプレイを構成することもできる。また、比較的製造工程が容易であり、製造コストを低く押さえることができる。そして、効率のよい、高輝度の青色発光が得られることから、白色発光の素子としてカラーフィルターと組み合わせてもよい。

【0082】

カラーフィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0083】

また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【 0 0 8 4 】

また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【 0 0 8 5 】

蛍光変換フィルター膜は、E L 発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【 0 0 8 6 】

蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、E L 発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物（サブフタロシアニン等も含む）ナフタロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【 0 0 8 7 】

バインダーは、基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィ・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。

【 0 0 8 8 】

光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【 0 0 8 9 】

本発明の薄膜E L 素子は、通常、パルス駆動、交流駆動され、その印加電圧は、5 0 ～ 3 0 0 V 程度である。

【 0 0 9 0 】

なお、上記例では、複合基板の応用例として、薄膜E L 素子について記載したが、本発明の複合基板はこのような用途に限定されるものではなく、種々の電子材料等に適用可能である。例えば、薄膜／厚膜ハイブリッド高周波用コイル素子等への応用が可能である。

【 0 0 9 1 】

【実施例】

以下に、本発明の実施例を示す。以下の実施例で用いた E L 構造体は、複合基板の絶縁層表面に、薄膜法により発光層、上部絶縁膜、上部電極を順次積層した構造をもつものである。

【 0 0 9 2 】

<実施例 1>

A g - T i 粉末に、バインダー（エチルセルロース）と溶媒（ターピネオール）を混合して作製したペーストを、99.5%の $A l_2 O_3$ 基板上に1.5mm幅、ギャップ1.5mmのストライプ状にパターン印刷し、110℃で数分間乾燥を行った。誘電体ペーストは、平均粒径が1 μm の $P b (M g_{1/3} N b_{2/3}) O_3 - P b T i O_3$ (PMN-PT) 粉末原料にバインダー（アクリル樹脂）と溶媒（アクリル樹脂）を混合することにより作製した。

【 0 0 9 3 】

この誘電体ペーストを前記の電極パターンを印刷した基板上に10回印刷、乾燥を繰り返した。得られた誘電体層グリーンの厚みは約80 μm であった。次に、これら全体の構造を500トン/ m^2 の圧力で10分間加圧を行った。最後に、これを大気中900℃で30分焼成を行った。焼成後の厚膜誘電体層の厚みは55 μm であった。

【 0 0 9 4 】

<実施例 2>

実施例 1 において、電極および誘電体ペーストを作製する際、バインダーに熱可塑性のアクリル系樹脂を用い、加圧時に加熱温度を120℃とした。その他は実施例 1 と同様にして、複合基板を得た。

【 0 0 9 5 】

<実施例 3>

実施例 2 において、加圧時に金型と誘電体グリーンとの間に、剥離材（シリコン）を塗布した P E T フィルムを挟み込み加圧を行った。その他は実施例 1 と同様にして、複合基板を得た。

【 0 0 9 6 】

以上の各実施例において、誘電体の表面粗さは、タリステップを用い、0.1 mm/秒の速さで0.8 mmプローブを移動させることにより測定を行った。また、誘電体層の電気的特性を測定するために誘電体層上に上部電極を形成した。上部電極は、前記の電極ペーストを、1.5 mm幅、ギャップ1.5 mmのストライプ状のパターンで前記の基板上の電極パターンと直交するように印刷、乾燥を行い、その後850℃で15分間の焼成を行うことにより形成した。

【 0 0 9 7 】

誘電特性は、LCRメータを用い、1 kHzの周波数で測定した。また、絶縁抵抗は、25 Vの電圧を15秒間印加した後、1分間保持した後の電流値を測定することにより求めた。さらに、試料に印加する電圧を100 V/秒の速度で上げていき、0.1 mA以上の電流が流れた電圧値を破壊電圧とした。表面粗度および電気特性は、1つの試料につき異なった部位で3回行い、その平均値を測定値とした。

【 0 0 9 8 】

実施例3の複合基板の電気特性は、誘電率が19300、 $\tan \delta$ が2.0%、比抵抗が $8 \times 10^{11} \Omega \text{ cm}$ 、破壊電圧が14 V/ $\mu \text{ m}$ であった。

【 0 0 9 9 】

EL素子は、上部電極のない複合基板を用い、250℃に加熱した状態でMnをドーブしたZnSターゲットを用い、ZnS蛍光薄膜を厚さ0.7 $\mu \text{ m}$ となるようスパッタ法により形成した後、真空中600℃で10分間熱処理した。次に第2絶縁層として Si_3N_4 薄膜と第2電極としてITO薄膜をスパッタ法により順次形成することによりエレクトロルミネセンス素子とした。発光特性は、得られた素子構造の印刷焼成電極、ITO透明電極から配線を引き出し、1 kHzのパルス幅50 $\mu \text{ s}$ の電界を印加して測定した。

【 0 1 0 0 】

以上の結果を表1に示す。

【 0 1 0 1 】

【表 1】

	圧着	表面粗度(単位: μm)										EL素子としての発光	備考
		焼成前					焼成前						
		Ra	RMS	Rmax	Rz	Ra	RMS	Rmax	Rz				
比較例 1	なし	0.500	0.637	7.945	4.359	0.778	1.096	10.685	6.939	発光なし			
実施例 1	あり	0.252	0.287	3.501、	1.989	0.352	0.528	4.628	3.249	発光あり			
実施例 2	あり	0.198	0.222	2.851	1.502	0.287	0.452	3.925	2.998	発光あり			
実施例 3	あり	0.073	0.099	1.097	0.635	0.187	0.240	2.287	1.671	発光あり			

【0102】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、電極層の影響により絶縁層表面に凹凸を生じることなく、研磨工程等が不要で、簡単に製造でき、薄膜発光素子に応用した場合に高い表示品質が得られる複合基板の製造方法、複合基板、およびこれを用いた薄膜 E L 素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の薄膜 E L 素子の基本構造を示した部分断面図である。

【図 2】

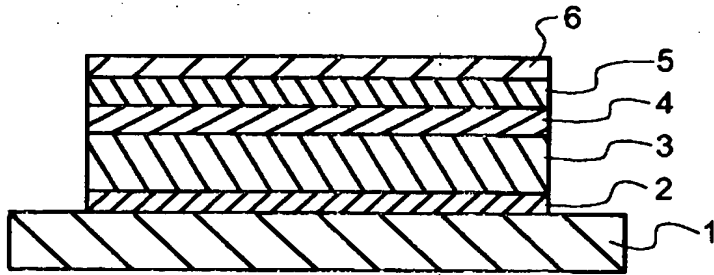
従来の薄膜 E L 素子の構造を示した部分断面図である。

【符号の説明】

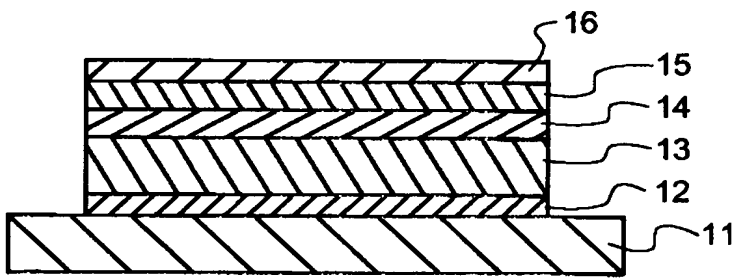
- 1 基板
- 2 下部電極層
- 3 下部絶縁層
- 4 発光層
- 5 上部絶縁層
- 6 上部電極層
- 2 1 フィルムシート

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電極層の影響により絶縁層表面に凹凸を生じることなく、研磨工程等が不要で、簡単に製造でき、薄膜発光素子に応用した場合に高い表示品質が得られる複合基板の製造方法、複合基板、およびこれを用いた薄膜EL素子を提供する。

【解決手段】 電気絶縁性を有する基板上に、電極ペーストと絶縁体ペーストとを順次厚膜形成して電極グリーンおよび絶縁体グリーンが積層形成された複合基板前駆体を得、これを加圧処理して表面を平滑にし、その後焼成して複合基板を得る構成の複合基板の製造方法、複合基板およびEL素子とした。

【選択図】 なし

特 2 0 0 0 - 0 5 9 5 2 2

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 0 5 9 5 2 2
受付番号	5 0 0 0 0 2 5 6 2 8 0
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 2 年 3 月 6 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 3月 3日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003067]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区日本橋1丁目13番1号
氏 名	ティーディーケイ株式会社